

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-195523
(P2000-195523A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	4/66	H 0 1 M 4/66	A 5 H 0 1 4
	4/02	4/02	B 5 H 0 1 7
	4/64	4/64	B 5 H 0 2 9
	10/40	10/40	Z

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-367333

(22) 出願日 平成10年12月24日 (1998. 12. 24)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号

(72) 発明者 鈴木 淳

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 梶浦 嘉夫

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

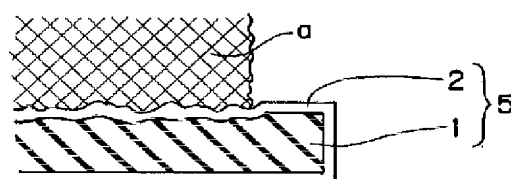
(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

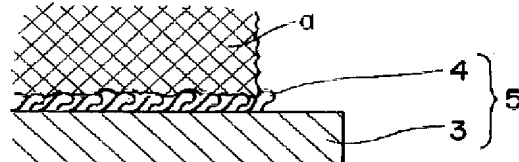
【課題】 正極又は負極の少なくとも一方が焼結体である非水系二次電池において、集電体と焼結体の電気接触が不安定である問題があった。

【解決手段】 弾性変形性を有する集電体5を用いることにより、集電体5が正極焼結体又は負極焼結体aに密着し、安定した電気接触を維持する。例えば、弾性体1を金属箔2により被覆したもの、または導電性ポリマー4を集電体として使用することができる。

(A)



(B)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも集電体、正極、イオン伝導層、負極を積層し、密封して成る非水系二次電池であって、

上記正極または負極の少なくとも一方が焼結体であり、該焼結体と接する上記集電体が該焼結体に密着可能に弾性変形する非水系二次電池。

【請求項2】 上記集電体が、弾性基体の表面に導電層を層形成してなる請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 上記集電体が、導電性基体の表面に導電性ポリマーを層形成してなる請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項4】 上記集電体が、導電性ポリマーより成る請求項1記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水系二次電池に関し、さらに詳細には正極または負極の少なくとも一方が焼結体である場合の集電体の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やノートパソコン等の普及に伴って、高容量なリチウム二次電池が注目されているが、その中でも特に薄型で省スペースな角型電池の需要が高まっている。

【0003】しかし、現在角型電池に用いられている電極中には、バインダ、導電材、金属箔といった本来電極の容量に寄与しないものが含まれるため、体積当たりの電池容量が制限される。また、巻回した電極を角型の電池缶に収納すると、電池缶の隅角の部分には充填できず、無駄なスペースができるため、単位体積当たりの容量はさらに低下する。

【0004】そこで、単位体積当たりの容量を増大させる一つの手段として、電極を実質的に活物質からなる焼結体で構成する試みがなされている。電極を焼結体で構成すると、バインダを含まず、さらに導電材を不要又は少量に減らすことができるため、活物質の充填密度を高くすることができ、単位体積当たりの容量を増大させることができるとともに、電極の導電性の向上も期待できる。例えば、特開平5-299090号公報には石油ピッチあるいは炭素質材料の焼結体に銅箔を圧着した負極や、特開平8-180904号公報にはリチウム複合酸化物の焼結体からなる正極が開示されている。そして、これら焼結体は集電体を圧着され、積層されて電池缶に収納され、電池缶を加圧することにより、電極を構成する集電体と焼結体との電気的接続が確保されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、集電体と焼結体の電気接触を電池外装缶からの押圧のみに頼った場合、十分な押圧を得るには外装缶の厚肉化が必要となるため電池重量の増加を招き、一方、押圧が不足していて

は、充放電に伴う電極の膨張収縮により電気接触状態が変化するため電池の負荷特性や充放電特性が劣化する問題、例えば容量が低下したり、放電電位が低下する問題等があった。

【0006】本発明は、集電体の焼結体に対する電気接触が、良好かつ安定な非水系二次電池の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の非水系二次電池は、正極または負極の少なくとも一方が焼結体であり、該焼結体と接する集電体が該焼結体に密着可能に弾性変形することを特徴とするものである。

【0008】これにより、集電体が焼結体表面の微小な凹凸に合わせて変形するため、外装缶からの押圧が小さな場合であっても良好な電気接触を得ることができる。また、集電体の弾性によって充放電時の電極の膨張収縮による押圧の変化が緩和され、安定した電気接触を得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の非水系二次電池について図面を参照しながら説明する。図1は本発明の非水系二次電池の一例を示す概略断面図である。本発明の非水系二次電池は、少なくとも集電体5、正極6、イオン伝導層8、負極7を積層し、これをステンレス缶等の電池外装9に密封して成るものである。図には、一例として正極6のみが焼結体で構成されている場合の電池を示したが、負極7のみあるいは正負両極が焼結体で構成されていても良く、その場合には全ての焼結体電極に集電体5と同様の集電体を用いられる。各構成層間の電気接触は、電池外装9からの押圧により維持されている。

【0010】本発明に用いる正極活物質は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として公知の何れの材料も使用できるが、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、スピネル構造の LiMn_2O_4 及びMgをドーピングした LiCoO_2 等のリチウム遷移金属酸化物を用いることが好ましい。

【0011】また、焼結体で構成した正極を用いる場合は（この正極を正極焼結体と略す）、熱処理により酸化物となるLi化合物と遷移金属化合物を含む混合粉末を、大気雰囲気下500～900℃で0.1～10時間程度仮焼後、所定形状に成形し、大気雰囲気下700～1100℃で0.5～24時間程度焼成する。ここで、熱処理により酸化物となるものとは、Li及び遷移金属の水酸化物、酸化物、硝酸塩及び炭酸塩等が挙げられる。

【0012】また、本発明に用いる負極活物質としては、リチウムイオン二次電池の負極活物質として公知の何れの材料も使用でき、例えば、天然黒鉛、コークスやガラス状炭素等の炭素材料、ケイ素材料、金属リチウム、及び金属リチウムと合金を形成可能なアルミニウム

等の金属等を挙げることができる。

【0013】また、負極を焼結体で構成した場合は（この負極を負極焼結体と略す）、炭素材料、ケイ素及び熱処理して炭素化する材料を原料として焼結した材料を単体或いは複合して、負極として用いることができる。熱処理して炭素化する材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合系多環炭化水素化合物又はその誘導体、あるいはこれらの混合物を主成分とするピッチ等が挙げられる。

【0014】集電体5は、電子伝導性を有すると同時に、正極焼結体又は負極焼結体に密着可能に弾性変形することが必要である。図2（A）に集電体5と正極焼結体又は負極焼結体a（以下、焼結体aと略す）の接触部分の部分断面図を示す。図2（A）に模式的に示したように、集電体5は、弾性変形することにより、表面に微小な凹凸を有する焼結体a表面に密着し、また負極及び正極の膨張収縮による外装からの押圧変化を緩和して、焼結体aとの間の安定した電気接触を得ることができる。

【0015】かかる集電体5は、例えば、図1及び図2（A）に示すように弾性基体1の表面に導電層2を層形成することにより構成することができる。弾性基体1には、例えば、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、フッ素ゴム等の各種加硫型ゴム、又はポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリ塩化ビニル、ポリフルオロカーボン系等の熱可塑性エラストマーが使用できる。中でも、電極との密着性、耐電解液の観点から、ポリオレフィンエラストマーの使用が好ましい。また、集電体5を正極焼結体に用いる場合、導電層2には、アルミニウム、チタン、白金、若しくはこれらを含む合金、または導電性カーボン等が使用できる。負極焼結体に用いる場合、導電層2には、銅、ニッケル、白金族金属、又はこれらを含む合金が使用できる。導電層2の厚みは、焼結体aへの密着性の観点からは薄い方が有利であるが、薄すぎでは強度が不足するため、好ましくは1～500 μm 、より好ましくは10～100 μm である。導電層2は、少なくとも弾性基体1表面の焼結体aと接する面を覆うよう層形成することが好ましく、金属箔の貼り付け又は巻き付け、金属ペースト又は導電性カーボンペーストの塗布等により層形成することができる。

【0016】また、集電体を、図2（B）に示すように導電性基体3の表面に導電性ポリマー4を層形成することにより構成しても良い。この場合、導電性ポリマー4

の持つ弾性により集電体5に必要な弾性変形性を得る。導電性基体3は、導電性ポリマー4の支持体となると同時に導電性ポリマー4の電子伝導を補助する役割を果たす。集電体5を正極焼結体に用いる場合、導電性基体3には、例えば、アルミニウム板、チタン板、白金板、ステンレス板、若しくはこれらを含む合金板、又は導電性カーボン板等が使用できる。中でも、重量、薄さ、経済性の観点から、アルミニウム板の使用が好ましい。集電体5を負極焼結体に用いる場合、導電性基体3には、例えば、銅板、白金板、ニッケル板、ステンレス板、又はこれらを含む合金板等が使用できる。中でも、経済性、耐久性の観点から、銅板の使用が好ましい。導電性ポリマー4とは、例えば、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリインドール、ポリカルバゾール、ポリアズレン、ポリアセン等である。中でも高電子伝導性の観点から、ポリピロールが好ましい。導電性ポリマー4の厚みは、弾性変形性及び電子伝導性確保の観点から、1～1000 μm 、より好ましくは1～100 μm であることが好ましい。また、導電性ポリマー4の導電性基体の表面への層形成は、合成した導電性ポリマー膜を導電性基体に貼り付け又は巻き付けることにより行っても良いし、導電性基体3上に直接導電性ポリマー4を電解重合することにより行っても良い。

【0017】またさらに、集電体を、導電性ポリマー単独によって構成しても良い。この場合、導電性ポリマーが、集電体として必要な弾性変形性と電子伝導性の両方を備える。導電性ポリマーは適当な支持体の上に層形成して電池に組み込んでも良いし、厚膜に形成して独立に電池に組み込んでも良い。また、導電性ポリマーを焼結体の裏面に直接成膜しても良い。上記支持体は、電池内で電気化学的及び化学的に安定で、かつ外装からの押圧に耐える機械的強度を有するものであれば良く、樹脂板、セラミック板等、種々の材料を使用可能である。

【0018】本発明の非水系二次電池におけるイオン伝導層は、一般に非水系二次電池に使用される非水系電解質であれば、いずれも使用可能である。例えば、カーボネート系の有機溶媒に六フッ化リン酸リチウム等のリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又はリチウム化合物を固溶あるいはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。

【0019】

【実施例】実施例1

（集電体の作製）厚さ100 μm 、直径22mmのポリオレフィンシート（パラフィルム）3枚を積層し、これを厚さ14 μm のアルミニウム箔で包み、これを集電体とした。

【0020】（正極の作製）炭酸リチウム粉末と炭酸コバルト粉末をモル比1：1となるよう混合し、大気雰囲気中800℃にて5時間仮焼成した。次いでこれを粉砕

し、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の球状ポリメチルメタクリレート粒子を5重量%混合して加圧成形し、大気雰囲気中 900°C で10時間焼成し直径20mm、厚さ0.3mm、比重 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ の焼結体を得た。

【0021】(負極の作製) 純度99.9%、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の結晶質ケイ素粉末80重量部とグラファイト/ピッチ混合物20重量部とを、ポリフッ化ビニリデンのn-メチルー2-ピロリドン溶液(11.8重量%)170重量部と混合してペースト状とし、その一部を銅箔に塗布後、乾燥させた。これを直径20mmの円板形に切り出し、窒素雰囲気下 1100°C で3時間焼成して厚さ0.22mm、比重 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ の負極を得た。

【0022】(コイン型電池の作製) 得られた集電体、正極、イオン伝導層としてのポリエチレン多孔膜、負極を積層し、ステンレス製外装缶に収納してコイン型電池を作製した。尚、電解液にはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒(体積比1:1)に六フッ化リン酸リチウムを $1\text{mol}/\text{L}$ 溶解したものをを用いた。

【0023】(コイン型電池の評価) 電流レート0.3Cにおいて定電流一定電圧充放電試験を行った結果、平均の放電電位は約3.4V、放電容量は正極重量当り100mAh、充放電効率は100%であった。

【0024】実施例2
集電体の作製以外は実施例1と同様の方法により電池の作製、評価を行った。厚さ $300\mu\text{m}$ 、直径22mmのステンレス板を準備し、これを電極としてテトラエチルアンモニウムp-トルエンスルホネートのアセトニトリル溶液($0.05\text{mol}/\text{L}$)中において電解酸化重合

を2時間行い、ポリピロール膜を上記ステンレス基板上に厚さ $10\mu\text{m}$ 成膜した。このポリピロール膜の成膜されたステンレス板を集電体としたところ、平均の放電電位は約3.4V、放電容量は正極重量当り100mAh、充放電効率は100%であった。

【0025】比較例

集電体の作製以外は実施例1と同様の方法により電池の作製、評価を行った。直径22mm、厚さ $14\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を集電体としたところ、平均の放電電位は3.2V、放電容量は正極重量当り70mAh、充放電効率は98%であった。

【0026】

【発明の効果】本発明の非水系二次電池は、集電体が弾性変形性を有するため、電池外装からの押圧が小さな場合であっても、集電体が焼結体に密着して良好に電気接触可能である。また、集電体の有する弾性変形性が充放電時の電極の膨張収縮による押圧の変化を緩和するため、安定した電気接触を維持可能である。

【図面の簡単な説明】

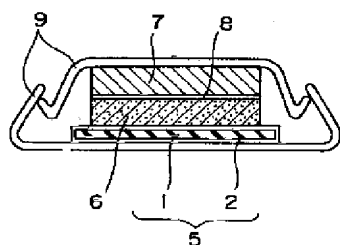
【図1】 本発明の非水系二次電池の一例を示す概略断面図である。

【図2】 (A)及び(B)は、本発明の非水系二次電池における、集電体と正極焼結体又は負極焼結体との接触部を模式的に示す部分断面図である。

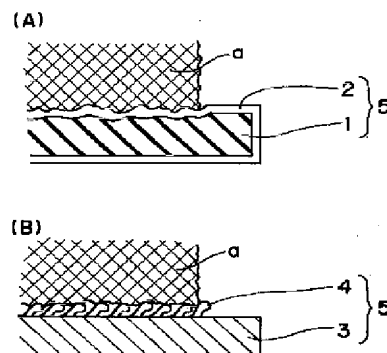
【符号の説明】

1 弾性基体、2 導電層、3 導電性基体、4 導電性ポリマー、5 集電体、6 正極、7 負極、8 イオン伝導層、9 電池外装、a 正極焼結体又は負極焼結体。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H014 AA04 CC01 EE02 EE05 EE08
EE10
5H017 AA03 AS02 BB08 CC01 DD05
DD06 EE04 EE05 EE06 EE07
5H029 AJ06 AK03 AL07 AL08 AL11
AL12 AM03 AM07 AM16 BJ03
CJ22 DJ07 DJ13 EJ01 EJ04
EJ13